

**PCT**

WELTOORGANISATION FÜR GE  
Internationales  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DL



WO 9606897A2

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09J 111/00, 201/00, 1/00</b>		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/06897</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>7. März 1996 (07.03.96)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/03331</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>22. August 1995 (22.08.95)</b>			
(30) Prioritätsdaten: <b>P 44 30 875.2 31. August 1994 (31.08.94) DE</b>		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</b>			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>BÖGE, Kai [DE/DE]; Elisabethstrasse 76, D-40217 Düsseldorf (DE). DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreuzeskirchstrasse 5, D-45127 Essen (DE). FIES, Matthias [DE/DE]; Dahlienstrasse 26, D-47800 Krefeld (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Meerbusch (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Beethovenstrasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). SCHIEFERSTEIN, Ludwig [DE/DE]; Damaschkestrasse 8a, D-40882 Ratingen (DE).</b>			

(54) Title: PHYSICALLY AND/OR CHEMICALLY SETTING BINDERS

(54) Bezeichnung: PHYSIKALISCHE UND/ODER CHEMISCHE ABBINDENDE BINDEMittel

## (57) Abstract

Physically and/or chemically setting binders are modified by fats, in particular esters of fatty acids or fatty alcohols, specially triglycerides of higher fatty acids, preferably natural fats and oils. They may be added in high concentrations to the binders, in particular synthetic polymers such as homo- and co-polyvinylacetate, without neutralising their binding properties. Their admixture improves wetting properties, water resistance and above all hardness. In particular dispersion glues, hot-melt-type glues and glue sticks may be improved with these binders.

## (57) Zusammenfassung

Es werden physikalisch und/oder chemisch abbindende Bindemittel beschrieben, die durch Fettstoffe modifiziert wurden. Als Fettstoffe kommen besonders in Frage: Ester von Fettsäuren oder Fettalkoholen, insbesondere Triglyceride von höheren Fettsäuren, vorzugsweise natürliche Fette und Öle. Sie können den Bindemitteln - insbesondere synthetischen Polymeren wie Homo- und Co-Polyvinylacetat - in hohen Konzentrationen zugesetzt werden, ohne daß dadurch die Bindungseigenschaften unbrauchbar werden. Ihr Zusatz ist aber vorteilhaft bezüglich der Benetzungeigenschaften, der Wasserfestigkeit und vor allem der Härte. Auf Basis der erfindungsgemäßen Bindemittel können vor allem Dispersions-Klebstoffe, Schmelzklebstoffe und Klebestifte verbessert werden.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Physicalisch und/oder chemisch  
Abbindende Bindemittel**

Die Erfindung betrifft Bindemittel, deren Herstellung und Verwendung zum Kleben, Beschichten und Dichten.

Unter Bindemittel sollen solche Stoffe verstanden werden, die gleiche oder verschiedenartige Substrate verbinden oder selbst darauf fest haften können. Sie basieren in der Regel auf Stoffen, insbesondere Polymeren, die chemisch oder physikalisch abbinden. Die physikalische Abbindung besteht in einer Erstarrung aus der Schmelze oder in der Trocknung einer wässrigen oder organischen Lösung bzw. Dispersion. Die Stoffe bzw. Polymeren werden in der Regel durch Zusätze so modifiziert, daß sie zum Kleben, klebenden Dichten und Beschichten besser geeignet sind. Derartige Zusätze sind z.B. Harze, Weichmacher, Lösungsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Beschleuniger, Stabilisatoren und Dispergiermittel. Auf derartig modifizierten Bindemitteln basieren also die Klebstoffe, die Dichtungsmassen und die Beschichtungsmittel.

Weichmacher werden zugesetzt, um bei Klebstoffen, Dichtungsmassen und Beschichtungsmitteln das Formveränderungsvermögen zu verbessern bzw. die Härte zu verringern. Es handelt sich dabei um flüssige oder feste, in der Regel indifferente organische Substanzen mit geringem Dampfdruck. Nach dem allgemeinen Fachwissen (siehe Habenicht, Gerd: "Kleben: Grundlagen, Technologie-Anwendungen", 2. Auflage, 1990, Seite 100) liegt der Nachteil weichmacherhaltiger Klebschichten in den verschlechterten Alterungs- und

- 2 -

Haftungseigenschaften, weiterhin in den reduzierten Klebschicht-Festigkeiten, deren Kriechneigung und deren Auswanderungstendenz. Es bedarf daher einer wohl abgewogenen Prüfung der Prioritäten zwischen Verformungsfähigkeit auf der einen Seite und Festigkeit auf der anderen Seite. In "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie" wird unter dem Stichwort "Weichmacher" auch die Anwendung von Weichmachern beschrieben (siehe Seiten 371 bis 377, Band 24, 4. Auflage, 1983). Demnach ist für Klebstoffe auf der Basis von Polyvinylacetat Dibutylphthalat, eventuell zusammen mit Trikresylphosphat, der beliebteste Weichmacher. Die Verträglichkeit der Phthalsäureester mit Polyvinylacetat hört beim Diamylphthalat auf. Dioctylphthalat ist für das Polymerisat ungeeignet. Für pulverförmige Schmelzkleber steht Dicyclohexylphthalat zur Verfügung. Es werden 25 bis 30 % Weichmacher dem Polyvinylacetat zugesetzt. Die so genannten Alleskleber enthalten maximal 10 % Weichmacher, auf das Bindemittel berechnet; viele Erzeugnisse dieser Art sind sogar weichmacherfrei. Aus hochmolekularem Polyvinylchlorid hergestellten Klebstoffe werden nur dann Weichmacher wie z.B. Dioctylphthalat in kleinen Mengen zugesetzt, wenn sie zum Verkleben von Weichfolien bestimmt sind. Für Polyvinylacetat-Lacke sind Dibutylphthalat und Trikresylphosphat allein oder in Mischung die wichtigsten Weichmacher. Auch Adipinsäureester, außer den Polymer-Weichmachern sind geeignet, während Ester höherer Fettsäuren und Ricinusöl nicht brauchbar sind (siehe Seite 376, linke Spalte).

Der Weichmacher kann auch in das Polymer eingebaut sein (innerer Weichmacher). Dazu werden geeignete Comonomere eingesetzt, im Falle von Vinylacetat z.B. Vinyllaurat, Vinylstearat oder Dioctylmaleinat. Hierbei ist eine Wanderung des Weichmachers ausgeschlossen. Das Herstellungsverfahren ist aber sehr aufwendig, da zunächst die Comonomeren hergestellt werden müssen und die Art und Konzentration des Comonomeren für jeden Anwendungszweck unterschiedlich ist.

- 3 -

In der älteren deutschen Anmeldung DE 43 24 474 wird eine Polyvinylacetat-Dispersion zur Sand- bzw. Erdwall-Befestigung beschrieben. Sie enthält als Weichmacher naturbasierte Triester des Glycerins von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen im Molekül, Zitronensäuretriester mit aliphatischen Monoalkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen sowie epoxidiertes Rüböl oder epoxidiertes Sojaöl in einer Menge von etwa 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf eine ca. 50 gew.-%ige wäßrige Polyvinylacetat-Dispersion. Der Inhalt dieser Lehre soll vom Schutz ausgenommen werden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht darin, Bindemittel weichzumachen bzw. zu elastifizieren und dennoch die üblichen Nachteile nicht zu erhalten, insbesondere die Haftung nicht auf unakzeptable Werte zu verringern.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in dem Zusatz von Fettstoffen. Daß dabei die Festigkeit kaum verändert wird, ist als überraschend anzusehen, angesichts der ständigen Forderung (siehe Klebstoff-Tuben), die Substratoberflächen zu trocknen und fettfrei zu machen, um eine gute Haftung zu erzielen. Die Überraschung ist deswegen besonders groß, weil der Gehalt an Fettstoffen nicht nur wenige Prozent, sondern im allgemeinen 0,5 bis 60 und zweckmäßigerverweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel betragen kann. Die Zugscherfestigkeit von Klebstoffen beträgt dann immer noch > 1, vorzugsweise > 2, insbesondere > 4 N/mm<sup>2</sup> für Buchenholz.

Unter Fettstoffen sind Fettsäuren, Fettalkohole und deren Derivate zu verstehen. Vorzugsweise werden Fettstoffe mit einer Molmasse > 300 bzw. oligomerisierte Fettstoffe mit einer Molmasse > 1000 eingesetzt. Sie sind lipophil.

Unter "Fettsäuren" werden Säuren verstanden, die eine oder mehrere Carboxyl-Gruppen (-COOH) enthalten, vorzugsweise eine. Die Carboxyl-Gruppen können mit gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Alkyl-Resten mit mehr als 8 C-Atomen verbunden sein. Sie können weitere Gruppen wie Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Urethan-, Hydroxy- und Harnstoffgruppen enthalten. Bevorzugt werden jedoch Carbonsäuren wie native Fettsäuren oder Fettsäuregemische, Dimerfettsäuren und Trimerfettsäuren. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind: Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Isostearin-, Isopalmitin-, Arachin-, Behen-, Cerotin- und Melissin-Säuren sowie die ein- oder mehrfach ungesättigten Säuren Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eurca-, Linol-, Linolen, Gadoleinsäure sowie durch Oligomerisierung erhaltene Fettsäuren, z.B. Dimerfettsäuren. Neben der in der Natur vorkommenden Ricinolsäure mit dem Derivat 12-Hydroxystearinsäure können auch Polyhydroxyfettsäuren eingesetzt werden. Diese können z.B. dadurch hergestellt werden, daß ungesättigte Fettsäuren epoxidiert und mit H-aktiven Verbindungen, z.B. Alkoholen, Carbonsäuren, Aminen ringgeöffnet werden. Die Carbonsäuren können auch durch chemische Modifikation von Fetten und Ölen hergestellt werden. Die Fette oder Öle bzw. daraus hergestellte Derivate können sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs sein oder gegebenenfalls gezielt auf petrochemischem Weg synthetisiert werden.

Als Carbonsäuren kommen auch Derivate aller Öl- und Fett-basierten Rohstoffe in Frage, die z.B. durch En-Reaktionen, Umesterungen, Kondensationsreaktionen, Propfung (z.B. mit Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure usw.) und z.B. Epoxidierungen mit anschließender Ringöffnung zugänglich sind. Derartige fettchemische Grundreaktionen lassen sich bevorzugt an Fetten und Ölen mit Doppelbindungen und/oder OH-Gruppen durchführen, z.B. an Fetten und Ölen von Raps (neu), Sonnenblumen, Soja, Lein, Kokosnüssen, Ölpalmen, Ölpalmkernen und Ölbäumen. Bevorzugte Fette und Öle sind z.B. Rindertalg mit einer Kettenverteilung von 67 % Ölsäure, 2 % Stearinsäure,

1 % Heptadecansäure, 10 % gesättigte Säuren der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>16</sub>, 12 % Linolsäure und 2 % gesättigte Säuren mit > C<sub>18</sub> Kohlenstoffatomen oder z.B. das Öl der neuen Sonnenblume (NSb) mit einer Zusammensetzung von ca. 80 % Ölsäure, 5 % Stearinsäure, 8 % Linolsäure und ca. 7 % Palmitinsäure.

En-Reaktionen werden bei erhöhter Temperatur mit z.B. Säureanhydriden an ungesättigten Fetten und Ölen durchgeführt. Epoxidierungen von Doppelbindungen und anschließende Ringöffnung mit z.B. Aminen, Aminoalkoholen, Alkoholen, Diolen, Polyolen, Hydroxycarbonsäuren oder Polycarbonsäuren ermöglichen z.B. den Zugang zu den benötigten Fett- und Öl-basierten Ausgangsrohstoffen mit Säure- oder Säureanhydridgruppen. Auch die Fettsäuren als Spaltprodukte der Fette und Öle mit ungesättigten Gruppen oder OH-Funktionen können für derartige Reaktionen herangezogen werden. Weitere Reaktionen wie z.B. simultane oder nachträgliche Kondensations- oder Umesterungsreaktionen können zu einem Molekulargewichtaufbau der COOH-terminierten Fett- und Öl-basierten Bausteine führen. Der Oligomerisationsgrad bzw. das Molekulargewicht und die Art der Ausgangsrohstoffe sollten nach dem Fachmann allgemein bekannten Gesichtspunkten so gewählt werden, daß das resultierende Oligomere gut verarbeitbar sind.

Als Derivate der obengenannten Fettsäuren können Ester oder Partialester mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Unter "Alkoholen" sind Hydroxyl-Derivate von aliphatischen und alicyclischen gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffen zu verstehen. Es kommen sowohl 1- als 2- oder höherwertige Alkohole in Frage. Hierzu gehören neben einwertigen Alkoholen auch die aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannten niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzer mit Hydroxylgruppen. Konkrete Beispiele aus dem niedermolekularen Bereich sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, 2-Ethylhexanol, 2-Octanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Butylenglykol-2,3,

- 6 -

Hexamethylendiol, Octamethylendiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, Guerbetalkohol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Hexantriol-(1,2,6), Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Sorbit, Formit, Methylglycosid, Butylenglykol, die reduzierten Dimer- und Trimer-Fettsäuren sowie höheren Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenglykole. Monophenylglykol oder von Kollophoniumharzen abgeleitete Alkohole wie Abietylalkohol können ebenfalls für die Veresterung verwendet werden. Anstelle der Alkohole können auch OH-haltige tertiäre Amine verwendet werden.

Die Veresterung mit Alkoholen kann auch unter Zusatz von anderen Polycarbonsäuren zur Oligomerisierung durchgeführt werden. Beispiele für Dicarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Dimerfettsäure. Bevorzugt wird Adipinsäure verwendet.

Als Derivate können auch Amide der obengenannten Fettsäuren verwendet werden. Diese können durch Umsetzung mit primären und sekundären Aminen oder Polyaminen erhalten werden, z.B. mit Monoethanolamin, Diethanolamin, Ethyldiamin, Hexamethyldiamin, Ammoniak etc..

Unter "Fettalkoholen" werden Verbindungen verstanden, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten. Die Hydroxylgruppen können mit gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Alkylresten mit mehr als 8 C-Atomen verbunden sein. Sie können weitere Gruppen enthalten, z.B. Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Harnstoff- und Urethan-Gruppen. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäßen Fettalkohole sind: Ricinoleyl-, Erucaalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Pelargoanalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Erucylalkohol,

Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol.

Als Derivate der Fettalkohole können symmetrische und unsymmetrische Ether und Ester mit verschiedenen Mono- und Polycarbonsäuren eingesetzt werden. Unter Monocarbonsäuren versteht man Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Undecan-, Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Nonadecan-, Arachin-, Behen-, Lignocerin-, Cerotin- und Melissinsäure. Polycarbonsäuren sind z.B. Oxalsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Gleichzeitig können als Carbonsäure auch die oben beschriebenen Fettsäuren eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Ester des Glycerins mit Fettsäuren und ihre über Epoxidation zugänglichen Derivate verwendet. Als Beispiel für derartige Derivate seien genannt: Epoxystearinsäuremethylester, Epoxystearinsäuren, -2-Ethyl-hexylester. Von den Glyceriden werden die Triglyceride bevorzugt, z.B. Sojaölepoxid, Leinölepoxid, Rüböllepoxid, epoxidiertes Sonnenblumenöl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können mit Nucleophilen ringgeöffnete epoxidierte Triglyceride ungesättigter Fettsäuren eingesetzt werden. Unter Nucleophilen sind Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan oder Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Dimerfettsäure, Maleinsäure, Phthalsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren mit 6 bis 36 C-Atomen zu verstehen.

Die Fettalkohole können auch verestert sein, insbesondere mit gleichen oder anderen Fettalkoholen, aber auch mit anderen mehrwertigen Alkoholen, z.B. Alkylpolyglykoside.

Zweckmäßigerweise werden jedoch Fette und Öle (Triglyceride) in nativer Form eingesetzt. Unter Umständen können sie auch nach thermischer und/oder oxidativer Behandlung verwendet werden. Es ist auch möglich, die über Epoxidation oder über die Addition von Maleinsäureanhydrid

- 8 -

zugänglichen Derivate einzusetzen. Konkrete Beispiele sind: Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Ricinusöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Standöle, geblasene Öle, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Leinöl, Rapsöl, Kokosöl, Palmkernöl und Talge, wenn der Fettstoff dem fettigen Polymer zugesetzt wird, und größer als 100, wenn er bei einer radikalischen Polymerisation anwesend ist. Diese Fettstoffe eignen sich besonders für Polyvinylester.

Natürlich können auch Gemische obiger Fettstoffe zugesetzt werden.

Im Falle von ungesättigten Fettstoffen ist es zweckmäßig, Sikkative in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Fettstoff zuzusetzen. Konkrete Beispiele sind Naphthenate, Octoate, Linoleat oder Resinate von Co, Mn, Pb oder deren Mischungen.

Bei den "Bindemitteln" handelt es sich um die üblichen anorganischen oder organischen Stoffe, insbesondere um natürliche oder synthetische Polymere.

Als anorganische Bindemittel kommen z.B. in Frage: Wasserglas, Zement, Gips, Anhydrit, Magnesia oder Kalk. Diese Bindemittel zeichnen sich durch eine besonders hohe Härte und oftmals durch eine nicht ausreichende Wasserfestigkeit aus. Hier kann es von besonderem Vorteil sein, vor oder während der Aushärtungsphase erfindungsgemäß die Fettstoffe hinzuzufügen, um die Elastizität und die Wasserfestigkeit zu verbessern.

Als natürliche Polymere kommen z.B. in Frage: Stärke, Dextrin, Casein, Glutin und Celluloseether.

Die synthetischen Polymere haben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 8 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 800 000 und insbesondere von 30 000 bis 300 000. Die Polymeren können auch noch Monomere in

untergeordneter Menge enthalten, z.B. < 20, insbesondere < als 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere. Sie bilden üblicherweise die Basis für Schmelz-, Plastisol-, Dispersions- und Lösungsmittelklebstoffe. Es handelt sich dabei um folgende Polymere: Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyvinylester, Polystyrol, Polybutadien, Polyamide, Polyester und Polyvinylchlorid. Vorzugsweise sind ausgenommen: Polystyrol und Polycyanoacrylat.

Natürlich sind auch die entsprechenden Copolymerisate brauchbar, z.B. aus Polyvinylester/Ethylen, Polyacrylat/Vinylester. Die bevorzugten Polymeren sind Polyurethane, Polyacrylate mit 1 bis 22, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen in der alkoholischen Komponente und Polyvinylester mit 1 bis 22, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen in dem Säurerest, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylversatat, Vinyllaurat, Vinylstearat oder Ethyl-, Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt ist Polyvinylacetat. Darunter sind auch seine Copolymerisate zu verstehen, insbesondere mit Ethylen, Acrylaten, Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinaten, insbesondere mit bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, Vinylchlorid und Crotonsäure. Konkrete Comonomere des Vinylacetats sind: Dibutyl- und Diethylmaleat, Ethyl-, Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat. Typische Terpolymere werden aus Vinylacetat und Butylacrylat/N-hydroxyethyl-acrylamid, Ethylen/Vinylchlorid, Vinyllaurat/Vinylchlorid und Ethylen/Acrylamid erhalten. Die Acetatgruppen können auch teilweise verseift sein.

Die Menge der Comonomeren z.B. im PVAC kann 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer ausmachen.

Die Polymerisation von Vinylestern ist bekannt und wird zum Beispiel in der Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Hrsg. Mark, Bikales, Overberger, Menges, 2.Ed., 1989, Wiley, New York, Vol. 17, S. 406 - 409,

- 10 -

beschrieben. Sie erfolgt großtechnisch vor allem in Emulsions- oder Suspensionsform.

Die obengenannten physikalisch abbindenden Polymeren können auch noch reaktive Gruppen enthalten, die insbesondere mit der Feuchtigkeit, dem Licht oder dem Sauerstoff der Luft reagieren. Konkrete Beispiele sind: Isocyanat- und Silan-Gruppen. Sie sind in einer Konzentration von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Polymere enthalten.

Neben den physikalisch abbindenden Bindemitteln und den physikalisch/chemisch abbindenden Bindemitteln kommen auch die chemisch abbindenden Polymere in Frage. Es kann sich dabei um Sauerstoff-induzierte Nachpolymerisationen handeln, z.B. bei stark ungesättigten Ölen und Fetten wie Leinöl und Fensterkitt. Eine andere Möglichkeit ist die Feuchtigkeits-induzierte Reaktion von z.B. NCO- bzw. Alkoxy-silan-terminierten Polymeren und Polymervorstufen. Schließlich kommen noch eine Reihe von einkomponentigen selbstvernetzenden Systemen in Frage, die nicht mit Wasser oder Sauerstoff abbinden. Beispiele dafür sind die lichtinduzierten Polymerisationen, insbesondere von Acrylaten, die über ionische Reaktionen ablaufende Selbstvernetzung von Dispersionen nach dem Verdampfen des Wassers bzw. des Lösemittels der die Nachvernetzung aufgrund der Reaktion von Aldehyd- oder Ketogruppen. Bekannt sind z.B. die Vernetzung über mehrwertige Metallionen wie z.B.  $Zn^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  und  $Mg^{2+}$  bzw. eine Nachvernetzung über Diaziridine oder Aldehyde bei Dispersionen mit Keto-, Aldehyd- oder Hydroxylgruppen.

Das Bindemittel kann bei Raumtemperatur ( $20^{\circ}C$ ) flüssig, pastös oder fest sein. Insbesondere ist es flüssig, und zwar zweckmäßigerweise eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 85, vorzugsweise 35 bis 80, insbesondere 45 bis 75 Gew.-%.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Bindemittels kann sehr flexibel gestaltet werden. So ist es möglich, den Fettstoff vor, bei oder nach der Herstellung des physikalisch abbindenden Polymeren zuzusetzen, wenn er dabei nicht stört. Das könnte z.B. bei Cyanoacrylaten zu erwarten sein.

Die Herstellung der Polymeren, wie z.B. der Polyacrylate, aber insbesondere des Polyvinylacetats, kann nach verschiedenen, in der Polymerchemie bekannten Verfahren erfolgen, z.B. über eine Massepolymerisation, eine Polymerisation in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Toluol, oder aber - bevorzugt - in wäßriger Emulsion oder Suspension nach den an sich bekannten Verfahren der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation. Bei diesen Verfahren erfolgt die Polymerisation der Monomeren und der Fettstoffe unter Zugabe eines Emulgators oder eines Schutzkolloids in Wasser.

Bevorzugt kann die Polymerisation in Anwesenheit eines Schutzkolloids durchgeführt werden. Als Schutzkolloid kommen hydrophile Polymere wie z.B. Carboxymethylcellulose oder Gummi arabicum in Frage. Besonders bevorzugt kann Polyvinylalkohol verwendet werden. Unter Polyvinylalkohol wird in diesem Sinne auch ein teilweise verseiftes Polyvinylacetat verstanden. Die Menge des Schutzkolloids kann in dem für Suspensionspolymerisationen üblichen Bereich von 0,5 bis 10 Gew.% bezogen auf Monomere liegen. Bevorzugt werden Mengen von 1 bis 3 Gew.% bezogen auf Monomere.

Die Polymerisation kann so durchgeführt werden, daß die Vinylester und gegebenenfalls andere radikalisch polymerisierbare olefinische Monomere mit den Fettstoffen gemischt werden und dieses Gemisch in eine wäßrige Lösung des Schutzkolloids gegeben wird. Diese Zugabe kann vorzugsweise kontinuierlich bei gleichzeitig ablaufender Polymerisation erfolgen, es ist aber auch eine batch-weise Polymerisation der gesamten Monomermenge möglich.

- 12 -

Der Festkörpergehalt der Emulsionen oder Suspensionen des erfindungsgemäßen Bindemittels liegt zwischen 20 und 75 Gew.%, vorzugsweise zwischen 40 und 60 Gew.%.

Als Initiator können organolösliche Initiatoren wie z.B. Benzoylperoxid oder wasserlösliche Initiatoren wie z.B. Wasserstoffperoxid oder die Alkali- oder Ammoniumsalze von Persulfaten verwendet werden. Auch sogenannte Redox-Initiatoren können verwendet werden. Die Menge an Initiator kann im dafür üblichen Bereich von 0,01 bis 1 Gew.% - bezogen auf Monomere - liegen. Bevorzugt werden Mengen von 0,1 bis 0,5 Gew.% verwendet. Die Reaktionstemperaturen können zwischen 20 und 95 °C, die Reaktionszeiten können zwischen 1 und 8 Stunden liegen.

Der Fettstoff kann schon während der Polymerisation zugesetzt werden, zweckmäßigerweise wird er jedoch nach der Polymerisation zugesetzt. Am einfachsten ist es, das erfindungsgemäße Bindemittel durch intensives Mischen des Fettstoffes mit einer Dispersion des Polymeren herzustellen. Dies kann z.B. in Rühraggregaten, hochtourigen Rührern oder in einer Kugelmühle erfolgen. Es ist aber auch möglich, den Fettstoff zunächst unter Zusatz von Dispergiermitteln zu dispergieren und dann die beiden Dispersionen zu mischen. Der Fettstoff kann aber auch dem geschmolzenen physikalisch abbindenden Polymeren, gegebenenfalls in der Wärme zugemischt werden.

Je nach Verwendungszweck können dem Bindemittel noch weitere Zusatzstoffe hinzugefügt werden, z.B. Wachse, Füllstoffe, Pigmente, Dispergatoren, Stabilisatoren, Viskositätsregler, Konservierungsmittel, Lösungsmittel und Harze. Sie sind bekannt, ebenso ihre Zumischung. Die erfindungsgemäßen Fettstoffe können auch gemeinsam mit diesen Zusätzen eingemischt werden. Ein späterer Zusatz ist ebenfalls möglich.

Der erfindungsgemäße Zusatz der Fettstoffe zu den physikalisch abbindenden Polymeren bewirkt ein erhöhtes Formveränderungsvermögen sowie eine verringerte Härte. Überraschenderweise ist auch die Ausschwitzneigung zumindest bis zu Fettzusätzen von 20 Gew.-% sehr niedrig. Darüber hinaus wird auch die Wasserfestigkeit der Verklebungen positiv beeinflußt. Auch die Benetzungseigenschaften der wäßrigen Dispersionsklebstoffe sind günstiger. Dagegen wird die Festigkeit kaum verringert: Bei Holzverklebungen kommt es immer noch zu einem Holzbruch, zumindest teilweise. Das gilt auch für Warmlagerungen über längere Zeit. Auch die Wärmestandfestigkeit ist bemerkenswert hoch. Die Viskosität wird verringert und damit die Verarbeitbarkeit verbessert.

Aufgrund dieser Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Bindemittel als Klebstoffe, klebende Dichtungsmassen und Beschichtungsmassen verwendet werden, insbesondere dann wenn es auf Spitzenwerte bei den Festigkeiten weniger ankommt als auf ein preiswertes Mittel. Insbesondere eignen sie sich für Substrate mit unterschiedlichem elastischem Verhalten oder unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, was in der Regel bei unterschiedlichen Substraten der Fall ist. Als Substrate kommen in Frage: Holz, Pappe, Papier, Wandbeläge wie Tapeten, Kork, Leder, Filz, Textilien, Kunststoffe - insbesondere Bodenbeläge aus PVC, Linoleum und Polyolefinen, sei es in Form von Folien oder textilen Flächengebilden -, mineralische Substrate wie Glas, Quarz, Schlacken, Gestein und Keramik und Metalle.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel eignen sich insbesondere zur Herstellung von Dispersions-Klebstoffen, Klebestiften, Plastisolen und Schmelzklebstoffen bzw. von Schmelzdichtstoffen oder pastenförmigen Dichtstoffen wie Fugendichtungsmasse. Auch die Beschichtung von harten Oberflächen sowie von Textilien und Papier ist gut möglich.

- 14 -

Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Bindemittel zur Konfektionierung von Klebstoffen, Dichtungsmassen und Beschichtungsmassen.

Als Klebstoffe seien konkret genannt: Schmelz-, Lösungsmittel-, Dispersions-, Montage-, Haft- und Kontakt-Klebstoffe sowie Redispersionspulver, Alleskleber und Klebestifte. Zu verkleben sind damit: Papier, Pappe, Holz, Textilien, Wandbeläge, Fliesen, Etiketten, Leder, Gummi, Kunststoffe, Glas, Keramik und Metall. Als Beschichtungen seien genannt: Plastisol, Dispersionsfarbe und Isolierung von Dächern. Die Dichtungsmassen können sowohl im Bau- als auch im Fahrzeugbereich eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Masse kann auch hydraulischen Bindemitteln zugesetzt werden, z.B. Zement oder Gips.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele im einzelnen erläutert:

### Beispiele

#### I: Fettstoffe und Polyvinylacetat

##### A: Herstellung von Mischungen mit Polyvinylacetaten

Die Fettzusätze wurden in einen handelsüblichen Holzklebstoff (Ponal<sup>R</sup>, 51 %ige Polyvinylacetatdispersion; HENKEL) unter Zusatz von 50 Gew.% Glaskugeln in einer Schüttelmaschine (Red-Devil) 30 Minuten lang einge-arbeitet. Alle prozentualen Angaben in den Beispielen verstehen sich, so-fern nicht anders vermerkt, als Gewichtsprozent. Die Zusammensetzung ist Tabelle 1 zu entnehmen.

##### B: Eigenschaften von Mischungen mit Polyvinylacetaten

###### a) Bestimmung der Zugscherfestigkeit

Zur Bestimmung der Zugscherfestigkeiten (ZSF) wurde der erhaltene Klebstoff mittels eines 1-mm-Zahnspachtels beidseitig auf die schmalen Enden der großen Holzflächen von jeweils sechs dreilagigen 50x80x4-mm-Buchensperrholzplättchen aufgebracht. Jeweils zwei Holz-plättchen wurden 2 cm an der Schmalseite überlappend in Kontakt ge-bracht, mit jeweils vier Wäscheklammern fixiert und nach einer Lager-zeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur mit einem Zug von 15 mm/Minute auf einer Zwick-Zerreißmaschine zerissen. Die Zusammensetzung der Klebstoffe und das Ergebnis der Verklebungen sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1: modifizierte Dispersionsklebstoffe und  
Zugscherfestigkeit von Holzverklebungen**

Bsp	Modifizierung mit	ZSF [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchbild
V	-	7,7	Holzbruch
1	10 % Rindertalg	7,2	Holzbruch
2	10 % Sonnenblumenöl	6,7	tw. **) Holzbruch
3	10 % Lackleinöl	6,8	tw. **) Holzbruch
4	30 % Rindertalg	5,6	tw. **) Holzbruch
5	10 % Frittierfett *)	7,3	Holzbruch
6	30 % Frittierfett *)	4,0	Klebstoffbruch

\*) : Das Frittierfett wurde unter der Bezeichnung  
"Fritürenfett, halbflüssig", von der Firma Rau bezogen.

\*\*): tw. bedeutet teilweise.

- 17 -

Nach einer Warmlagerung von 10 Tagen bei 50 °C wurde nochmals die Zugscherfestigkeit bestimmt.

**Tabelle 2: Zugscherfestigkeit nach Warmlagerung**

Bsp	Modifizierung mit	ZSF [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchbild
5	10 % Fritierfett	9,9	Holzbruch
6	30 % Fritierfett	6,9	tw. Holzbruch

**b) Bestimmung der Wärmestandfestigkeit:**

Zur Bestimmung der Wärmestandfestigkeiten wurden gelochte massive 25x100x4mm-Buchenholzplättchen wie vorstehend beschrieben mit einer Überlappungszone von 25x25mm verklebt. Nach 16 h Trockenzeit bei Raumtemperatur wurden die Verklebungen unter einer Belastung mit 1350 g innerhalb von 5 Stunden von 50 auf 200°C erwärmt und zwanzig Minuten bei dieser Temperatur belassen.

Alle Verklebungen hielten dieser Belastung stand.

**c) Ausschwitzneigung bei Paperverklebungen:**

Zur Ermittlung der Ausschwitzneigung der zugesetzten Fette wurde ungestrichenes weißes Schreibpapier einseitig mit Klebstoff dünn bestrichen und unter manuellem Glattstreichen gegen eine zweite Lage Papier verklebt.

- 18 -

Das Durchschlagen der im Klebstoff enthaltenen Fette wurde im Gegenlicht immer wieder optisch bis zu einer Gesamtzeit von vier Wochen beurteilt.

Zusatzmengen von bis zu 10 Gew.% Sonnenblumenöl, Fritürenfett, Rinderfett oder Lackleinöl blieben ohne optische Effekte.

Bei Fettzusätzen von 20 Gew. % und mehr trat Fettfleckbildung ein. Das nach einer Lagerzeit von 16 Stunden jeweils erhaltene Bild änderte sich nicht mehr.

#### d) Bestimmung der Härte

Die Mischung 5 sowie Ponal-Holzklebstoff wurden mittels eines Edelstahlrakels mit einer Spaltbreite von 250 µm auf Glasplatten zu einem Film von ca. 45 µm (bestimmt mit Erichsen Filmdickemeßgerät) ausgezogen.

Nach jeweils 6, 24 und 336 h wurde die Pendelhärte nach König bestimmt. Es zeigt sich, daß durch Fettzusatz nach Trocknung eine anhaltende Verringerung der Härte erreicht wird.

Tabelle 3: Pendelhärte in Abhängigkeit vom Fett-Zusatz

Beispiel	Pendelhärte [sec] nach einer Trockenzeit von		
	6 h	24 h	14 d
1	9,8	7	8,4
5	16	15,4	12,6

A: Zusatz des Fettstoffes zu der Monomeren-Dispersion

Beispiel 7:

a) Herstellung einer Polyvinylacetat-Sojaölepoxid-Leinöl-Dispersion

In einem Vierhalskolben mit zwei Tropftrichtern, Rückflußkühler, Rührer und Thermometer wurden 199,7 g Wasser vorgelegt und 17.8 g Mowiol® 18/88 (zu 88 mol % verseiftes Polyvinylacetat der Firma Hoechst) bei 80°C darin gelöst. In einem Tropftrichter wurde eine Mischung aus 140 g Vinylacetat, 40 g Lackleinöl und 20 g Sojaölepoxid mit einem Epoxid-Sauerstoff-Gehalt von 6,41 % vorgelegt. In den zweiten Tropftrichter wurde eine Lösung von 0.4 g Ammoniumperoxodisulfat in 30 g Wasser gefüllt. Der Polymerisationsstart erfolgte, indem 11.1 ml der Ammoniumpersulfatlösung in den Kolben abgelassen wurden und mit der kontinuierlichen Dosierung der Vinylacetat-Fettstoff-Mischung begonnen wurde. Die Dosierung wurde so gesteuert, daß die Gesamtmenge in ca. 4 h zudosiert war. Die verbliebene Ammoniumperoxodisulfat-Lösung wurde ebenfalls kontinuierlich über den gleichen Zeitraum zudosiert.

Nachdem sämtliches Vinylacetat-Monomer abreagiert war, wurde die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und abgefüllt. Die Dispersion war über 6 Monate stabil.

Die Filme daraus waren weich und elastisch.

Überprüfung des freien Fettstoff-Gehalts:

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren waren 16,0 % der eingesetzten Leinöl/Sojaölepoxid-Menge extrahierbar.

b) Prüfung der Klebkraft:

- 20 -

Auf zwei Buchenholzprüfkörpern wurden 15 mm<sup>2</sup> mit der Dispersion bestrichen und mit einem Rakel gleichmäßig verteilt. Beide Prüfkörper werden mit den bestrichenen Flächen zusammengefügt und mit Klemmern fixiert. Nach 7 Tagen Lagerung bei Raumklima wurde die Verklebung mit Hilfe einer Zugprüfmaschine zerrissen.

Bei einer Kraft von 6.000 N/cm<sup>2</sup> zerriß der Prüfkörper unter Holzbruch.

## II: Fettstoff und Polyacrylat

Fettstoffe zeigen auch bei Polyacrylaten hervorragende Weichmacherwirkungen.

### A: Quell-Wirkung

Filme aus Homo-Polybutylacrylat werden 24 Stunden bei Raumtemperatur (20 °C) und bei 60 °C in die Testsubstanzen getaucht. Die Quellung des Homopolymeren wird in Prozent angegeben, wobei 100 % das Ausgangsvolumen darstellt. Die folgenden Ergebnisse zeigen, daß fettchemische Ester ähnliches Quellvermögen besitzen, wie die für Acrylat-Dispersionen empfohlenen Weichmacher a), b) und c):

Bsp.	Testsubstanz	20 °C	60 °C
a)	Paraplex WP 1	120	
b)	Plastilit 3060	113	
c)	Butylbenzylphthalat	100	133
d)	Eurucasäuremethylester	187	
e)	Umsetzungsprodukt von Epoxysestarinsäuremethylester mit Glykol (2:1)	100	133
f)	Kokos-2-ethylhexylester	100	147

B: Glasübergangstemperatur (TG)

85 Gew.-Teile einer Dispersion von Homo-Polybutylacrylat werden auf 60 °C erwärmt und mit 15 Gew.-Teilen verschiedener Testsubstanzen 30 Minuten gemischt. Die Mischung wird dann auf 20 °C abgekühlt. Aus der Mischung wird nun ein Film bei 40 °C in einem Wärmeschrank hergestellt. Die Glasumwandlungs-Temperatur (TG) des Polymerfilms wurde folgendermaßen bestimmt: Meßzelle DSC 910 mit DuPont 2100, Al-Tiegel mit Deckel, 3 l/h N<sub>2</sub>, 20 K/Min.. Die folgende Ergebnisse zeigen, daß die Glasumwandlungstemperatur durch Fettsäureester zumindest gleich stark herabgesetzt wird wie durch Butylbenzylphthalat:

Bsp.	Testsubstanz	FK	Visk.	TG
0	-	60	100	-41 °C
1	Butylbenzylphthalat	68,7	650	-54 °C
2	Plastilit 3060		Dispersion koaguliert!	
3	Rapsfettsäuremethylester	66,5	370	-62 °C
4	Epoxystearinsäuremethylester	67,8	700	-71 °C

Die Feststoff-Konzentration (FK) wurde folgendermaßen bestimmt: 5 bis 10 g der Probe werden in einer Aluschale 2 Stunden bei 120 bis 130 °C erhitzt. Dann wird zurückgewogen. Die Viskosität (Visk.) wurden folgendermaßen bestimmt: Brookfield RVT (20 °C).

- 22 -

C: Klebetechnische Untersuchungen

Es wurden klebetechnische Untersuchungen - wie in I.B. beschrieben - durchgeführt. Dabei wurden die dortigen Ergebnisse bestätigt. Im einzelnen wurden folgende Werte erhalten:

Bsp.	RK mm	Dehnung %	Schwitzen
0	40	900	nein
1	22	1558	nein
3	19	1670	nein
4	16	1740	nein

Die Reißdehnung (Dehnung) wurde unter folgenden Bedingungen bestimmt: Instron 4302, automatisches Materialprüfsystem Serie IX, Probenbreite 5 mm, Probendicke 1 mm, Probenlänge 15 mm, Zuggeschwindigkeit 200 mm/Min..

Die Verträglichkeit der Komponenten (Schwitzen) wurde folgendermaßen bestimmt: Die Filme wurden bei 60 °C zwischen Silikonpapier gelagert und nach 3 Wochen bezüglich Verfleckung des Papiers beurteilt.

Die Haftklebrigkeit (RK) wurde folgendermaßen bestimmt: Eine Stahlkugel (Durchmesser 20 mm, Gewicht 32,25 g) rollte eine Rampe (Höhe 26 mm; Laufstrecke 115 mm) auf einen Film der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hinunter. Die auf dem Polymerfilm zurückgelegte Strecke wurde gemessen (Angabe in mm).

Patentansprüche

1. Bindemittel, die physikalisch und/oder chemisch abbinden, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Fettstoffen.
2. Bindemittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% an Fettstoffen, bezogen auf das Bindemittel insgesamt.
3. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Ester von Fettsäuren oder Fetalkoholen, insbesondere Triglyceride von höheren Fettsäuren und vorzugsweise natürliche Fette und Öle als Fettstoffe.
4. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf einem physikalisch und/oder chemisch abbindenden Polymeren mit einem Molekulargewicht von 8 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 800 000 und insbesondere von 30 000 bis 300 000 basiert.
5. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, gekennzeichnet durch ein physikalisch und/oder chemisch abbindendes Polymer, hergestellt durch Polyaddition, Polykondensation oder Polymerisation aus der Gruppe: Polyurethane, Polyamide, Polyester, Poly(meth)acrylate, Polyvinylester und Polyvinylchlorid, vorzugsweise mindestens ein Polymer aus der Gruppe Polyurethane, Poly(meth)acrylate und Polyvinylester und insbesondere Polyvinylacetat, wobei auch die entsprechenden Copolymeren, insbesondere die Terpolymere mit einem überwiegenden Anteil des jeweiligen Monomeren gemeint sind.
6. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer chemisch abbindet, z.B. über

- 24 -

Isocyanatgruppen und Doppelbindungen, Hydroxyl-, Keto-, Aldehyd-, Carboxyl-, Alkoxy silan-, Amin-, Epoxid-Gruppen.

7. Bindemittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es auf anorganischen Stoffen basiert wie z.B. Waserglas, Zement, Gips, Anhydrit, Magnesium-Bindemittel und Kalk.
8. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 20 °C flüssig ist und insbesondere eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 85, vorzugsweise 35 bis 80 und insbesondere 45 bis 75 Gew.-% ist.
9. Herstellung des Bindemittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Fettstoff dem Bindemittel vor, bei oder nach seiner Herstellung zusetzt, insbesondere nach seiner Herstellung.
10. Verwendung der Bindemittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Kleben, Beschichten und Dichten.
11. Verwendung nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch das Kleben, Beschichten und Dichten von Holz, Pappe, Papier, Wandbelägen wie Tapeten, Kork, Leder, Filz, Textilien, Kunststoffe  
- insbesondere Bodengelägen aus PVC, Linoleum und Polyolefinen, sie es in Form von Folien oder textilen Flächengebilden -, mineralischen Substraten wie Glas, Quarz, Schlacken, Gestein und Keramik und Metalle, insbesondere mit unterschiedlichem elastischem Verhalten oder unterschiedlichem Wärmeausdehnungskoeffizienten der Substrate.

**PCT**WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: <b>C09J 11/00, 201/00, 1/00</b>		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/06897</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>7. März 1996 (07.03.96)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/03331</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>22. August 1995 (22.08.95)</b>			
(30) Prioritätsdaten: <b>P 44 30 875.2 31. August 1994 (31.08.94) DE</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</b>		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: <b>30. Mai 1996 (30.05.96)</b>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>BÖGE, Kai [DE/DE]; Elisabethstrasse 76, D-40217 Düsseldorf (DE). DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreuzeskirchstrasse 5, D-45127 Essen (DE). FIES, Matthias [DE/DE]; Dahlienstrasse 26, D-47800 Krefeld (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Meerbusch (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Beethovenstrasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). SCHIEFERSTEIN, Ludwig [DE/DE]; Damaschkestrasse 8a, D-40882 Ratingen (DE).</b>			

(54) Title: PHYSICALLY AND/OR CHEMICALLY SETTING BINDERS

(54) Bezeichnung: PHYSIKALISCH UND/ODER CHEMISCH ABBINDENDE BINDEMittel

## (57) Abstract

Physically and/or chemically setting binders are modified by fats, in particular esters of fatty acids or fatty alcohols, specially triglycerides of higher fatty acids, preferably natural fats and oils. They may be added in high concentrations to the binders, in particular synthetic polymers such as homo- and co-polyvinylacetate, without neutralising their binding properties. Their admixture improves wetting properties, water resistance and above all hardness. In particular dispersion glues, hot-melt-type glues and glue sticks may be improved with these binders.

## (57) Zusammenfassung

Es werden physikalisch und/oder chemisch abbindende Bindemittel beschrieben, die durch Fettstoffe modifiziert wurden. Als Fettstoffe kommen besonders in Frage: Ester von Fettsäuren oder Fettsäureketonen, insbesondere Triglyceride von höheren Fettsäuren, vorzugsweise natürliche Fette und Öle. Sie können den Bindemitteln - insbesondere synthetischen Polymeren wie Homo- und Co-Polyvinylacetat - in hohen Konzentrationen zugesetzt werden, ohne daß dadurch die Bindungseigenschaften unbrauchbar werden. Ihr Zusatz ist aber vorteilhaft bezüglich der Benetzungseigenschaften, der Wasserfestigkeit und vor allem der Härte. Auf Basis der erfindungsgemäßen Bindemittel können vor allem Dispersions-Klebstoffe, Schmelzklebstoffe und Klebestifte verbessert werden.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03331

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**IPC 6 C09J11/00 C09J201/00 C09J1/00**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**IPC 6 C09J**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,B,10 54 621 (SOCIETE ANONYME DU BLANC OMYA) 9 April 1959 see column 1, line 26 - column 2, line 27 see column 3, line 23 - line 36 ---	1-3,7, 9-11
X	CH,A,257 408 (G. RÖMPLER) 16 March 1949 see the whole document ---	1,2,8-11
X	FR,A,2 069 573 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 3 September 1971 see page 1, line 1 - line 7 see page 1, line 33 - line 36 see page 2, line 14 - line 21 see page 4, line 18 - page 5, line 25 ---	1,5,10
X	FR,A,1 011 688 (A. DAWANT) 25 June 1952 see page 2, line 25 - line 31; claims ---	1-3,5, 9-11
		-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*'&' document member of the same patent family

3

Date of the actual completion of the international search

26 January 1996

Date of mailing of the international search report

28.02.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 95/03331

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE KKF DKI/FIZ CHEMIE 81(47):5381, see abstract & PLASTE KAUTSCH., vol. 27, no. 9, 1980 DE, pages 526-527, PAWLOWA M. ET AL. 'Wasserbeständige Polyurethandichtungskitte auf der Basis von umgeestertem Rizinusöl.' --- -----	1-6, 9-11
A	US,A,3 991 025 (E.F. KUTCH ET AL.) 9 November 1976 see claims -----	1-7, 10, 11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03331

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-B-1054621		NONE		
CH-A-257408		NONE		
FR-A-2069573	03-09-71	BE-A-	759059	17-05-71
		DE-A-	2056566	27-05-71
		NL-A-	7016750	19-05-71
		GB-A-	1333710	17-10-73
FR-A-1011688	07-07-52	DE-C-	837774	
		GB-A-	665758	
		US-A-	2584852	05-02-52
US-A-3991025	09-11-76	US-A-	3932341	13-01-76
		US-A-	3988276	26-10-76
		US-A-	4169822	02-10-79

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 95/03331

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09J11/00 C09J201/00 C09J1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,B,10 54 621 (SOCIETE ANONYME DU BLANC OMYA) 9.April 1959 siehe Spalte 1, Zeile 26 - Spalte 2, Zeile 27 siehe Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 36 ---	1-3,7, 9-11
X	CH,A,257 408 (G. RÖMPFLER) 16.März 1949 siehe das ganze Dokument ---	1,2,8-11
X	FR,A,2 069 573 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 3.September 1971 siehe Seite 1, Zeile 1 - Zeile 7 siehe Seite 1, Zeile 33 - Zeile 36 siehe Seite 2, Zeile 14 - Zeile 21 siehe Seite 4, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 25 --- -/-	1,5,10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  26.Januar 1996	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  28.02.96
Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Mazet, J-F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03331

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,1 011 688 (A. DAWANT) 25.Juni 1952 siehe Seite 2, Zeile 25 - Zeile 31; Ansprüche ---	1-3,5, 9-11
A	DATABASE KKF DKI/FIZ CHEMIE 81(47):5381, siehe Zusammenfassung & PLASTE KAUTSCH., Bd. 27, Nr. 9, 1980 DE, Seiten 526-527, PAWLOWA M. ET AL. 'Wasserbeständige Polyurethandichtungskette auf der Basis von umgeestertem Rizinusöl.' ---	1-6,9-11
A	US,A,3 991 025 (E.F. KUTCH ET AL.) 9.November 1976 siehe Ansprüche -----	1-7,10, 11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03331

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-B-1054621		KEINE		
CH-A-257408		KEINE		
FR-A-2069573	03-09-71	BE-A-	759059	17-05-71
		DE-A-	2056566	27-05-71
		NL-A-	7016750	19-05-71
		GB-A-	1333710	17-10-73
FR-A-1011688	07-07-52	DE-C-	837774	
		GB-A-	665758	
		US-A-	2584852	05-02-52
US-A-3991025	09-11-76	US-A-	3932341	13-01-76
		US-A-	3988276	26-10-76
		US-A-	4169822	02-10-79